

③ Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 L 83/04  
C 08 K 5/54

⑤ 日本分類  
25(1) D 81  
25(1) A 231-7

⑥ 日本国特許庁

⑦ 特許出願公告

昭51-24377

特 許 公 報 ⑧ 公告 昭和51年(1976) 7月23日

庁内整理番号 6556-45

発明の数 1

(全 4 頁)

1

⑨ 熱安定性オルガノポリシロキサン組成物

⑩ 特 願 昭 47-126200

⑪ 出 願 昭 47(1972) 12月18日

公 開 昭 49-83744

⑫ 昭 49(1974) 8月12日

⑬ 発 明 者 幸田好順

千葉市穴川1の8の40

同 佐々木正作

市原市有秋台西1の6

同 小田喜幸

同所。

⑭ 出 願 人 トーレ・シリコン株式会社

東京都中央区日本橋室町2の8

⑮ 代 理 人 東レ株式会社

⑯ 特許請求の範囲

1 オルガノポリシロキサンと、芳香族炭化水素または塩素炭化水素に可溶性の有機カルボン酸セリウム塩と3個以上のオルガノシロキサン単位をもつアルカリ金属シラノレートとの反応生成物とからなる熱安定性オルガノポリシロキサン組成物。

発明の詳細な説明

本発明はオルガノポリシロキサン組成物の熱安定性を改良する組成物に関するものであり、熱安定化方法としては従来より鉄、ジルコニウム、セリウム、マンガン、ニッケルなどの無機塩を配合することはよく知られており、特にセリウムに関してはたとえば特公昭36-6189(日本特許第283598号)、特公昭43-16304(日本特許第535121号)においてセリウムの酸化物もしくは水酸化物や芳香族カルボン酸塩をオルガノポリシロキサンに配合することが知られているが、これらの金属塩はいずれもオルガノポリシロキサンと相溶性がないため、一部のオルガノポリシロキサンと予備混合してペースト状に

2

するか、または溶媒を用いて溶液状にしてオルガノポリシロキサンに配合せねばならず、またそのような補助的な手段によってもなおオルガノポリシロキサン中への分散が不均一かつ不十分であつて熱安定化効率の損失を招く。

特に比較的低粘度のオルガノポリシロキサン液体を前記のような無機または有機のセリウム塩の配合によつて熱安定化しようとする場合、上記の欠点は一層顕著であり、セリウム塩の分離沈析のため事実上目的を達成しえない。

この欠点を改良するため米国特許第

3008901号では特定のセリウム錯塩を微量のSiH結合を含むオルガノポリシロキサン液体と芳香族炭化水素溶液中で280~290℃において、空気を吹込みながら1~4日間加熱することによつてセリウムをオルガノポリシロキサン中に部分的に溶解ないしコロイド状に分散させ熱安定化組成物を形成せしめる方法が提案されている。しかしながらこの方法によつてもオルガノポリシロキサンに相溶するセリウムは極めて微量であり、また反応条件の変動により組成物中のセリウム含有量を一定水準に保つことが困難であるとともに、このような組成物を大量に製造する場合においては工業的に極めて不利な方法といわねばならない。

本発明者らは上述の従来技術の欠点を改良するために種々検討した結果、後記する有機カルボン酸セリウム塩と、オルガノポリシロキサン単位少くとも3個以上を含むアルカリ金属シラノレートとの反応生成物がオルガノポリシロキサンに対して極めて優れた相溶性をもつことを認め熱安定性の優れた本発明の組成物を従来方法に比べてはるかに有利に提供しうることを見出したのである。

すなわち本発明の組成物は、オルガノポリシロキサンに芳香族炭化水素もしくは塩素炭化水素に可溶性の有機カルボン酸セリウム塩とオルガノシ

3

ロキサン単位を少くとも3個含むアルカリ金属シラノレートとの反応生成物を配合することを特徴とするものである。

本発明で用いられるオルガノポリシロキサンとしては、実質的にジオルガノシロキサン単位からなる重合体で、有機基とケイ素原子との比率が1.98:1~2.01:1であるものが通常である。有機基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、フルオロプロピル基、フェニル基、ビニル基などから選ばれるのが一般的であり、それらが所望の比率で混在しているもよい。また、これらのオルガノポリシロキサンの末端基は通常水酸基、トリアルキルシリル基、アルコキシ基もしくはビニル基などである。本発明のオルガノポリシロキサンの粘度については本発明の広汎な実用性から特に制約がなく、目的や用途に応じた任意の粘度が選択できる。

本発明に用いる前記配合成分として芳香族炭化水素もしくは塩素化炭化水素に可溶性の有機カルボン酸セリウム塩、たとえば2-エチルヘキサン酸セリウム、ナフトエ酸セリウムなどと少くとも3個以上のオルガノシロキサン単位をもつアルカリ金属シラノレート、たとえばカリウム・シラノレート、ナトリウムシラノレートなどとの反応生成物が用いられる。このようなアルカリ金属シラノレートは、たとえばW. T. Grubb, R. C. Ostoff, Journal of The American Chemical Society, 77, 1405 (1955)に記載されているような方法で合成することができるし、このようにして得られたオルガノポリシロキサン分子鎖の両末端にシラノレート基をもつアルカリ金属シラノレートをさらに直鎖状のオルガノポリシロキサンと反応させて、分子鎖の一方の末端のみにシラノレート基をもつアルカリ金属シラノレートを形成せしめるような方法も可能であり、かつまた本発明に好適に使用される。本発明の有機カルボン酸セリウム塩とアルカリ金属シラノレートとの反応溶媒としては芳香族炭化水素または塩素化炭化水素が最適であるが、場合によつて他の有機溶媒を混合して使用することもできる。反応は通常反応混合物の煮沸温度において行われ、この場合ジアルキルホルムアミド、ヘキサアルキルホスホルアミドなどの促進剤を少量添加することにより、一層速かに反応が進行する。

4

有機カルボン酸セリウム塩とアルカリ金属シラノレートの反応比率は、通常有機カルボン酸セリウム中のセリウム1モルに対して、金属シラノレート中のアルカリ金属シラノレート基1~5モルの割合が一般的である。溶媒を留去した後(必要ならば生成した沈析物を濾過して)反応生成物は一般に液体状態で得られ、オルガノポリシロキサンに容易に溶解もしくは均一分散する特徴をもっている。さらに反応成分の一つであるアルカリ金属シラノレートのオルガノシロキサン単位の数および/または種類を配合すべきオルガノポリシロキサンの化学構造に適應して選択すれば、上記反応生成物はオルガノポリシロキサンに対し極めて高い相溶性を示し、しばしば透明性の高い組成物を形成するとともに優れた熱安定化効果を十分に発揮することができる。

本発明の有機カルボン酸セリウム塩とアルカリ金属シラノレートとの反応生成物中に含まれるセリウムの量は通常0.5~5重量%であるが、本発明の組成物を形成するに当り、オルガノポリシロキサンに配合される上記反応生成物の量はセリウムとして本組成物の0.01~0.1重量%になるようにするのが一般的であり、多くの場合着色の極めて少い組成物を与える。

さらに本発明の組成物に無機充填剤、たとえばフューム・シリカ、シリカ・エポグレル、沈降性シリカ、ケイソウ土、粉末石英を配合することも可能であり、あるいは金属石ケン、顔料などを混合してもよい。また無機充填剤とともに有機過酸化合物加硫剤、たとえばベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、トールブールパーオキサイドなどを配合するか、あるいは無機充填剤とともにケイ酸エステル、トリアセトキシシラン、トリオキシシラン、メチル水素ポリシロキサンなどの架橋剤と脂肪族酸塩あるいは白金化合物などの硬化触媒を配合することにより、熱安定性の優れた熱硬化性あるいは室温硬化性シリコン・ゴム組成物を形成することもできる。

本発明の有機カルボン酸セリウムとアルカリ金属シラノレートとの反応生成物はオルガノポリシロキサンに対する相溶性ないし分散性が極めて優れているために、従来公知の耐熱剤に比し少量の配合で同等の熱安定化効果を付与せしめることが

5

できるとともに、オルガノポリシロキサンとの組成物を形成するに当つて、配合操作ないし工程を著しく簡易化させることができるので、実用的価値が極めて大きい。

以下本発明の効果を明確にするため、実施例について説明する。

#### 実施例 1

25℃における粘度20センチストークスのジメチルポリシロキサン(両末端はトリメチルシリル基で封鎖)67gに水酸化カリウムとヘキサメチルシクロトリシロキサンおよびオクタメチルシクロテトラシロキサンから合成したカリウムシラノレート33gおよびヘキサメチルホスホルアミド0.3gを添加し、窒素気流下で115℃において1時間反応させ、次いで脱水キシレン120gと2-エチルヘキサン酸セリウム16gを加え還流温度で2.5時間反応させた。

反応混合物を室温まで冷却した後、トリメチルクロルラン3gを添加して中和した。減圧下に溶媒を留去し生成した沈析物を分別して淡黄色の液状反応生成物(R<sub>2</sub>)を得た。この反応生成物中のセリウム濃度は1.2重量%であつた。

300mlのピーカに25℃における粘度350センチ・ストークスのジメチルポリシロキサン150gを秤取し、これに上記反応生成物(R<sub>1</sub>)4.5gを添加し攪拌したところ容易に均一に溶解した。(試料A)

別に同じく300mlのピーカに上記ジメチルポリシロキサン150gのみを入れた試料を用意した。(試料B)

これらの試料AおよびBを器内温度300℃に調節した熱風循環式オープン中に保持したところ、試料Bは7時間後にゲル化したのに対し試料Aは、2.4時間後もゲル化せず単に粘度(25℃)が420センチ・ストークスまで上昇したにとどまつた。

#### 実施例 2

実施例1において反応生成物(R<sub>1</sub>)の製造時に2-エチルヘキサン酸セリウムの代りに、ナフトエ酸セリウムを用いて同様の条件下にセリウム濃度1.1重量%の反応生成物(R<sub>2</sub>)を得た。

50mlのピーカに25℃における粘度350センチ・ストークスのフェニル・メチル-ジメチルポリシロキサン(フェニル・メチルシロキサン単

6

位60モル%)10gを入れ、これに上記反応生成物(R<sub>2</sub>)0.25gを均一に分散させた。(試料C)

別に同じく50mlのピーカに上記フェニル・メチル-ジメチルポリシロキサン10gのみを入れた試料を用意した。(試料D)

これらの試料CおよびDを300℃の熱風循環式オープン中に保持した結果、試料Dは67時間ゲル化したのに対し、試料Cは180時間までゲル化しなかつた。

#### 実施例 3

2-エチルヘキサン酸セリウム12gを脱水キシレン150gに溶解した溶液に、水酸化カリウムとヘキサメチルシクロトリシロキサンおよびオクタメチルシクロテトラシロキサンから合成したカリウムシラノレート100gならびに反応促進剤としてヘキサメチルホスホルアミド0.3gを添加し、窒素気流下で攪拌しながら還流温度で3時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、トリメチルクロルラン3gを添加して未反応のカリウム・シラノレートを中和した。減圧下に溶媒を留去し、生成した沈析物を分別して淡黄色の液状反応生成物(R<sub>3</sub>)を得た。この反応生成物中のセリウム濃度は1.1重量%であつた。

50mlのピーカに25℃における粘度100センチストークスのジメチルポリシロキサン10gを入れ、これに上記反応生成物(R<sub>3</sub>)0.1gを添加溶解させた。(試料E)

別に同じく50mlのピーカに上記ジメチルポリシロキサンのみを入れた試料を用意した。(試料F)

これらの試料EおよびFを250℃の熱風循環式オープン中に保持した結果、試料Fは2.4時間後にゲル化し、そのときの加熱減量は11.7% (重量基準)であつたのに対し、試料Eは48時間後もゲル化せず、そのときの加熱減量は6.5% (重量基準)であつた。

#### 比較例

ジメチルシロキサン単位99.9モル%、メチルビニルシロキサン単位0.1モル%を含み、JISC-2123記載のウイリアム可塑性150の高分子重オメガポリシロキサン100重量部にフェニル・シリカ25重量部を通常の方法で混練した配合物にジクロルベンゾイルパーオキサイド

7

0.7重量部を同量のジメチルポリシロキサンでペースト状にしたものをロールで添加混合した。

(配合物 A)

上記配合物 A に 25℃ の粘度 50000 センチポイズのジメチルポリシロキサンと同量の酸化セリウムからなるペーストをセリウムとして 1000 ppm の濃度になるようにロールで添加混合した。

(配合物 B)

また配合物 A に下記反応生成物 (R<sub>4</sub>) をそのままの形でセリウムとして 100 ppm の濃度になるようにロールで添加混合した (配合物 C)

(R<sub>4</sub>) は下記の方法で製造した。即ち L. H. Sommer et al, Journal of The American Chemical Society, 68, 2282 (1946) に記載されている方法によつて調製したナトリウム・トリメチルシロノレート 2.8 g をトルエン 10 g に溶解した溶液に参考例 2 のジメチルポリシロキサン 4.0 g およびジメチルホルムアミド 2.7 g を添加し、105 ~ 110℃ で 3 時間反応させた。反応混合物にキシレン 6.5 g および 2-エチルヘキサン酸 11.5 g を加えて還流温度で 3 時間反応させた。室温まで冷却後トリメチルクロシランで中和した後、減圧下でキシレンおよびジメチルホルムアミドを留去した。生成した沈析物を分別して液状の反応生成物 (R<sub>4</sub>) 25

8

を得た。この反応生成物中のセリウム濃度は 1.3 重量% であった。

上記配合物 A、B および C をそれぞれ 120℃ で 10 分間プレス成型した後、250℃ の熱風循環式オーブンで 1 時間加熱し熱硬化を完結させた。得られたシリコン・ゴム試料の耐熱性を比較するため、250℃ の熱風循環式オーブン中で 3 日間熱処理し次の試験結果を得た。

|       |      | 硬度 | 引張強サ<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 伸 び<br>(%) |
|-------|------|----|-------------------------------|------------|
| 配合物 A | 熱処理前 | 32 | 61                            | 610        |
|       | 熱処理後 | 73 | 41                            | 43         |
| 配合物 B | 熱処理前 | 33 | 56                            | 570        |
|       | 熱処理後 | 34 | 54                            | 430        |
| 配合物 C | 熱処理前 | 35 | 56                            | 580        |
|       | 熱処理後 | 37 | 54                            | 440        |

(注) 硬度、引張強サ、伸びの測定は J I S C-2123 に準じて行つた。

上記の結果から本発明の反応生成物が酸化セリウムに比べて少量で同等の熱安定化効果を付与することが明らかである。